

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Ti И Al В УСЛОВИЯХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

© А.А. Степаненко, А.Н. Черноус

*Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина*

Представлены результаты исследования влияния температурной обработки на фазообразование и электрофизические свойства двухслойных пленочных систем на основе Ti и Al с одинаковой относительной концентрацией компонент. Показано, что изотермический отжиг при температуре 820 К приводит к образованию интерметаллической фазы TiAl<sub>3</sub>. Этот процесс сопровождается значительным увеличением удельного электрического сопротивления пленочной системы.

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой механической прочности, легкости и коррозионной стойкости массивные сплавы на основе Ti и Al широко используются в различных областях металлургии, инструментального оборудования, космической и авиапромышленности. Al является основным легирующим элементом для Ti [1, 2], а система Ti-Al – базисной для многих титановых сплавов высокой прочности и относительно низкой пластичности [3, 4]. Свойства индустриальных Ti-Al-сплавов в большой степени зависят от диффузионных процессов и фазообразования, что вызывает постоянный интерес к исследованию этих явлений [5].

В последнее время интенсивно изучаются пленочные системы на основе указанных металлов. Из анализа диаграммы состояния для Ti-Al [6] вытекает, что при определенных режимах термообработки в данной системе возможен синтез интерметаллидов. Такие пленки могут быть использованы как альтернатива некоторым традиционным материалам микроэлектроники [7, 8]. Анализируя результаты работ [9 – 16], можно сделать вывод, что основными интерметаллическими соединениями, которые образуются в результате твердофазных реакций в пленочных системах на основе Ti и Al, являются TiAl и TiAl<sub>3</sub>. Формирование указанных фаз не зависит от последовательности нанесения пленочных слоев и их дисперсности. Следует отметить, что фазообразование происходит не только при взаимодействии чистых металлов, но и при взаимодействии их оксидов [14].

В данной работе приведены результаты исследования влияния изотермического отжига на удельное электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и фазовый состав двухслойных пленочных систем на основе Ti и Al.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные системы были получены путем послойного осаждения со скоростью  $\omega \approx 1$  нм/с Ti и Al в вакууме  $10^{-3}$  Па (установка ВУП-5М) при температуре подложки  $T_{\text{п}} \approx 300$  К с использованием методов

термического (Al) и электронно-лучевого (Ti) испарения. Как подложки для электронно-микроскопических исследований структурных характеристик и фазового состава использовали кристаллы NaCl, покрытые аморфной углеродной пленкой. Для исследования влияния температурной обработки на электрическое сопротивление пленок – пластинки ситала  $10 \times 15$  мм. На ситаловых подложках предварительно были подготовлены контактные площадки со структурой Al(200)/Al(50)/Cr(15)/П (в скобках указана толщина в нанометрах, П – подложка). Подслой Cr обеспечивал высокую адгезию к подложке, а Al – низкое сопротивление контакта. Верхний слой Al был уже, чем остальные и использовался для контакта с внешними серебряными зондами. Конденсация пленок осуществлялась через окно  $10 \times 1,5$  мм в маске из немагнитной нержавеющей стали. Электрическое сопротивление измеряли цифровым вольтметром В7-38 с точностью  $\pm 0,01$  Ом. Толщину образцов определяли с помощью интерферометра МИИ-4.

Двухслойную пленку подвергали отжигу на протяжении одного цикла «нагрев ↔ охлаждение» до 670 К с целью термостабилизации электрофизических свойств. Следующим этапом был нагрев и выдержка образцов в течение 30 мин при постоянной температуре  $T_0 = 670, 770$  и 820 К. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая контактировала непосредственно с подложкой. Точность измерения  $\pm 0,1$  К обеспечивалась мультиметром АРРА-109. Двухслойные пленки Ti/Al и однослойные образцы после препарирования на опорные сетки проводили термообработку параллельно с исследованием электрофизических свойств. Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии (прибор ПЭМ-125К).

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В результате проведенных исследований получены следующие данные. На примере пленочной

системы Al(52)/Ti(48)Ti на рис. 1 проиллюстрирован типичный вид температурной зависимости удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) на протяжении первого цикла термообработки.

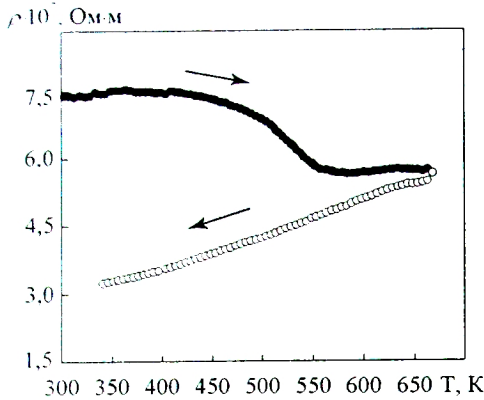


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки Al/Ti на первом цикле термообработки: ● – нагрев, ○ – охлаждение

На зависимости  $\rho(T)$  при нагреве имеют место три характерных участка. В интервале 300 – 360 К с ростом температуры наблюдается рост удельного сопротивления, в интервале 360 – 570 К сопротивление уменьшается, что свидетельствует о заживлении дефектов кристаллической структуры в пленках. На участке 570 – 670 К зависимость имеет металлический характер. При охлаждении удельное сопротивление монотонно уменьшается. Сравнивая полученный результат с данными для однослойных пленок Al и Ti [17], можем сделать вывод, что в нашем случае слой Al играет роль шунта и определяет вид зависимости  $\rho(T)$  для системы.

Зависимость электрического сопротивления от времени отжига для различных температур представлена на рис. 2.

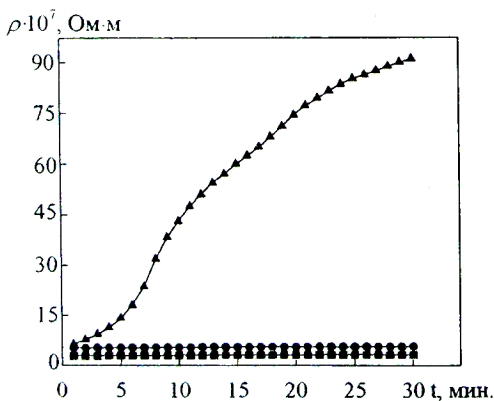


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления пленочной системы Al/Ti от времени изотермического отжига при: ● –  $T_0=670$  К, ■ –  $T_0=770$  К, ▲ –  $T_0=820$  К

Выдержка в течение 30 мин при температурах  $T_0=670$  К и 770 К не приводит к заметному изменению сопротивления. При  $T_0=820$  К наблюдается увеличение удельного сопротивления на порядок. Это связано с твердофазными реакциями, вследствие которых нарушается целостность слоя Al, и он перестает играть шунтирующую роль.

Температурная зависимость сопротивления при охлаждении носит неметаллический характер (рис. 3), а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) изменяет знак величины.

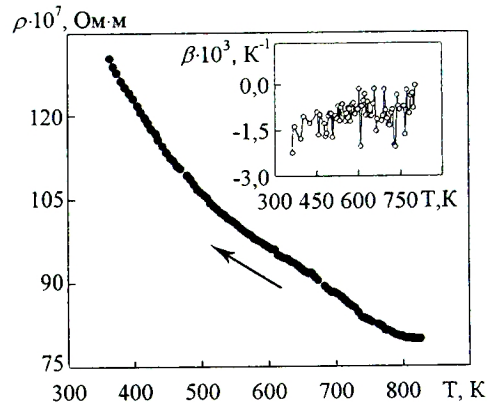


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления и ТКР пленки Al/Ti после ее отжига при  $T_0=820$  К

О результатах электронно-микроскопических и электрографических исследований можно судить из данных, представленных на рис. 4 и в таблице.

Результаты расшифровки электрограмм от пленочной системы Al/Ti после ее изотермического отжига

$T_0, K$	№	Интенсивность, о.е.	$d_{hkl}, nm$	hkl	Фаза
670	1	0,8	0,248	111	TiO
	2	1	0,234	111	Al
	3	0,9	0,215	200	TiO
	4	0,7	0,202	200	Al
	5	0,3	0,152	220	TiO
	6	0,5	0,144	220	Al
820	1	0,8	0,248	111	TiO
	2	0,5	0,230	103	TiAl <sub>3</sub>
	3	1	0,215	200	TiO
	4	0,6	0,193	200	TiAl <sub>3</sub>
	5	0,7	0,152	220	TiO
	6	0,3	0,143	204	TiAl <sub>3</sub>

Свежесконденсированные двухслойные образцы имеют двухкомпонентный состав. На электрограммах фиксируются линии, характерные отражениям от кристаллографических плоскостей Al и TiO. Окисел титана образуется вследствие взаимодейст-



вия с молекулами остаточной атмосферы. В результате отжига при  $T_0=670$  и  $770$  К двухслойная структура пленки не нарушается, а проходит только рекристаллизационные процессы. На электронограммах наблюдается уменьшение уширения линий как от плоскостей TiO, так и Al, а для Al еще характерно и возникновение точечных рефлексов.

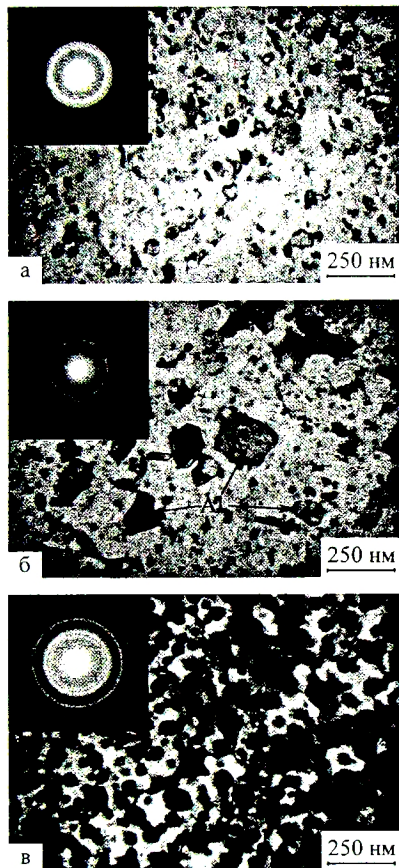


Рис. 4. Результаты электронно-микроскопических исследований пленочной системы Al/Ti в неотожженном (а) и отожженном при  $T_0=670$  К (б) и  $T_0=820$  К (в) состояниях

Отжиг в течение 30 мин при температуре  $T_0=820$  К приводит к активному фазообразованию. На электронограммах не фиксируется линий, характерных для Al, но появляются отражения от кристаллических плоскостей интерметаллической фазы  $TiAl_3$ . Анализ микроструктуры показывает разрушение слоя Al и возникновение островковой структуры  $TiAl_3$  в матрице TiO. Вероятно, что для получения сплошных пленок  $TiAl_3$  необходимо повысить относительную концентрацию атомов Al в системе. Это позволит вступить в реакцию большему количеству атомов Ti.

### ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено влияние температурной обработки на фазо-

вый состав и электрофизические свойства двухслойных пленок на основе Ti и Al, с одинаковой относительной концентрацией компонент. Показано, что отжиг в течение 30 мин при температурах  $T_0=670$  и  $770$  К приводит к рекристаллизационным процессам без заметного влияния на фазовый состав и удельное электрическое сопротивление. Отжиг при  $T_0=820$  К приводит к твердофазным реакциям в данной пленочной системе, продуктом которых является  $TiAl_3$ . Процесс фазообразования сопровождается увеличением на порядок значения удельного электрического сопротивления и изменением знака величины ТКО.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках госбюджетной темы № 0106U001942 (2006-2008) Министерства образования и науки Украины.

### ЛИТЕРАТУРА

1. У. Цвикер. *Титан и его сплавы*. М.: «Металлургия», 1979.
2. О.П. Солонина, С.Г. Глазунов. *Жаропрочные титановые сплавы*. М.: «Металлургия», 1976.
3. И.В. Анциферова. Порошковые титановые материалы // *Вестник ОГУ*. 2004, №2, с. 198 – 202.
4. J.M.K. Wiezorek, M.J. Mills, H.L. Fraser. Deformation and fracture characteristics in TiAl at room temperature and  $800^\circ\text{C}$  // *Materials Science and Engineering*. 1997, v. A234, p. 1106-1109.
5. Л.Е. Карыгина, А.Б. Ноткин. Микроструктура сплавов Ti/Al после высокотемпературной деформации // *ФММ*. 1995, т.80, №3, с. 139 – 149.
6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: «Машиностроение», 1997.
7. В.А. Бессонов. Тонкопленочные проводники на основе алюминиевых сплавов для интегральных микросхем // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*, 1998, в. 2(3), 3(4), с. 99-101.
8. С.П. Новосядлий. Розроблення матеріалів і нових методів формування бездефектної і корозійностійкої металізації ВІС // *Металлофіз. новітніе технол.* 2000, т.2, №1, с. 51 – 59.
9. R. Banerjee, R. Ahuja and S. Swaminathan et al. Resistivity of titanium-aluminum multilayered thin films // *Thin Solid Films*. 1995, v. 269, p. 29 – 35.
10. H.C. Kim, N.D. Theodore and K.S. Gadre et al. Investigation of thermal stability, phase formation, electrical, and microstructural properties of sputter-deposited titanium aluminate thin films // *Thin Solid Films*. 2004, v. 460, p. 17 – 24.
11. K.D.D. Rathnayaka, B.D. Hennings, D.G. Naugle. Hall coefficient and resistivity of amorphous  $Ti_{1-x}Al_x$  films // *Phys. Rev. B*. 1993, v. 48, p. 6937 – 6940.
12. А.С. Рогачев, А.Э. Григорян, Е.В. Илларионов и др. Безазотовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al // *Физика горения и взрыва*. 2004, т.40, №2, с. 45 – 51.
13. В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко и др. Особенности твердофазной реакции алюминия с гексагональной и кубической фазами кобальта в пленочных системах // *Журнал технической физики*. 2002, т.72, №8, с. 122 – 125.

14. L.A. Rocha, F. Ariza and A.M. Costa et al. Electrochemical Behavior of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces Produced by Diffusion Bonding // *Materials Research*. 2003, v. 6, p. 439 - 444.

15. I. Tomov, M. Adamik and P.B. Barna et al. Texture and secondary extinction measurements in Al/Ti stratified films by X-ray diffractions // *Vacuum*. 1998, v. 50, p. 497 - 502.

16. М.А. Васильев, Г.И. Прокопенко, А.А. Ткачук. Определение параметров диффузии Ti в Al: тонкопленочная система Ti/Al // *Металлофиз. новейшие технол.* 2002, т.24, №1, с. 53 - 60.

17. А.Г. Басов, А.О. Степаненко, А.М. Черноус. Електрофізичні властивості та кристалічна структура плівок алюмінію // *Вісник СумДУ*. 2005, №8, с. 170 - 176.

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Ti И Al В УСЛОВИЯХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

*А.А. Степаненко, А.Н. Черноус*

*Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина*

Представлены результаты исследования влияния температурной обработки на фазообразование и электрофизические свойства двухслойных пленочных систем на основе Ti и Al с одинаковой относительной концентрацией компонент. Показано, что изотермический отжиг при температуре 820 К приводит к образованию интерметаллической фазы TiAl<sub>3</sub>. Этот процесс сопровождается значительным увеличением удельного электрического сопротивления пленочной системы.

### ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Ti І Al В УМОВАХ ІЗОТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛЮВАННЯ

*А.О. Степаненко, А.М. Черноус*

*Сумський державний університет, м. Суми, Україна*

Представлені результати дослідження впливу температурної обробки на фазоутворення та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем на основі Ti і Al з однаковою відносною концентрацією компонент. Показано, що ізоермічне відпалювання при температурі 820 К призводить до утворення інтерметалічної фази TiAl<sub>3</sub>. Цей процес супроводжується значним збільшенням питомого електричного опору плівкової системи.

### PHASE FORMATION AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS ON BASED OF THE Ti AND Al IN ISOTHERMAL ANNEAL CONDITIONS

*A.A. Stepanenko, A.N. Chornous*

*Sumy State University, Sumy, Ukraine*

Results of the researching of the influence of temperature processing on phase formation and electrophysical properties of double-layer films on the based of Ti and Al with identical concentration of the components are presented. It is shown, that the isothermal annealing at temperature 820 K leads to formation of TiAl<sub>3</sub> phase. This process is accompanied by sharp increase of resistivity.